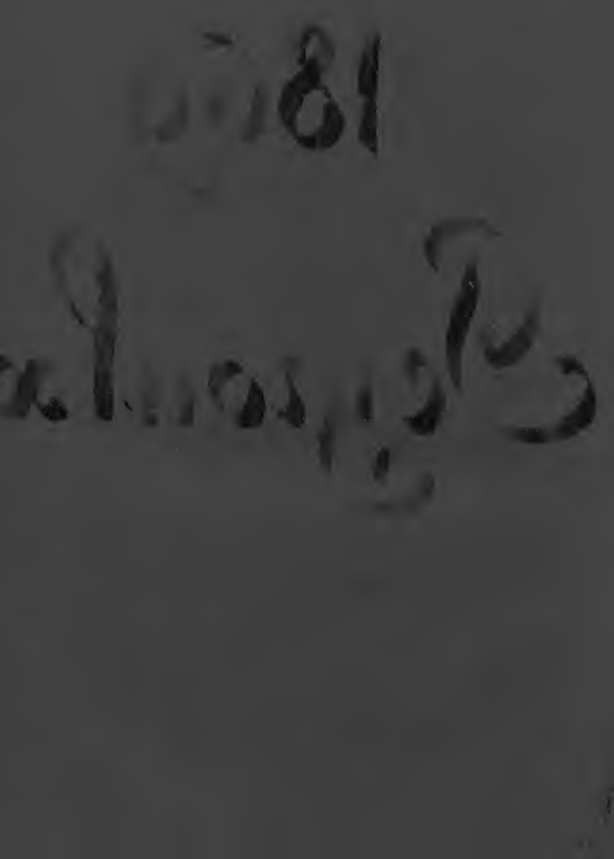
1869

Peyroulx



ÉCOLE SUPERIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

MONOGRAPHIE

DE

L'ACIDE CYANHYDRIQUE

ET

DE LA GENTIANE

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE

Le 29 *mai* 1869

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

ÉDOUARD PEYROULX,

Né à Moulins (Allier).





PARIS

A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

31, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE, 31

1869

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, directeur;
Chatin, professeur titulaire;
Chevallier, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM. BUSSY	Chimie inorganique.
BERTHELOT	Chimie organique.
LECANU	Pharmacie.
CHEVALLIER	Pharmacie.
CHATIN	Botanique.
A. MILNE EDWARDS.	Zoologie.
N.	Toxicologie.
BUIGNET	Physique.
PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Bouchardat.
Gavarret.

AGRÉGÉS.

MM. Lutz.
L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.

MM. Grassi.
Baudrimont.
Ducom.

Nota.—*L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A MON PÈRE, A MA MÈRE

A MES SOEURS

A MA FAMILLE

A TOUS MES AMIS

PRÉPARATIONS

COMPOSÉS DU CYANOGÈNE.

I. Acide prussique médicinal.
II. Cyanure de potassium.
III. Cyanure ferroso-ferrique.
IV. Cyanure de zinc.
V. Cyanure de mercure.

GENTIANE.

I. Extrait.
II. Sirop.
III. Teinture.
IV. Elixir de peyrille.
V. Vin.

MONOGRAPHIE

DE

L'ACIDE CYANHYDRIQUE

ET DE LA GENTIANE



DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE.

Ce corps si redoutable fut découvert par Schéele en 1782 et étudié successivement par Bertholet (1787), Proust, Itner (1809); mais c'est Gay-Lussac qui le premier le prépara à l'état liquide et pur en 1811. Hoëffer, dans son Histoire de la chimie, prétend que les prêtres de l'Égypte employaient ce corps pour faire périr les initiés qui avaient trahi les secrets de l'art sacré.

L'acide cyanhydrique se produit quelquefois dans la distillation des matières azotées; ainsi dans la décomposition du formiate d'ammoniaque à une température de 180 à 200°. On le rencontre aussi dans la fumée de tabac (Vogel et Reischaner); ou encore dans les produits de la combustion du gaz de l'éclairage contenant de l'ammoniaque. Il prend encore naissance par la réaction de l'acide azotique sur les corps gras, ou la préparation de l'éther nitreux. D'après M. Hoffmann, lorsqu'on fait arriver du gaz ammoniac dans

du chloroforme en présence d'une solution alcoolique de potasse, il se forme du chlorure de potassium et du cyanure de potassium.

$$C^2H\,Cl^3 + AzH^3 + 4(KO,HO) = 6\,(Cl\,K) + C^2AzK + (HO)^8$$

On ne l'a rencontré tout formé jusqu'à présent que dans une seule plante, le *Manioc amer* (Euphorbiacées). Voici comment M. Payen, à qui l'on doit cette découverte, s'exprime : « Il est facile de constater la présence de l'acide hydrocyanique en chauffant par degrés la pulpe dans un ballon et faisant passer les vapeurs dans une solution de potasse refoidie, on ajoute ensuite au liquide alcalin une solution de sulfate de protoxyde et de sesquioxyde de fer. Il se forme aussitôt un précipité brun que l'on traite par l'acide chlorhydrique étendu, ce qui fait apparaître la couleur bleue caractéristique du cyanure de fer. 100 gr. de tubercule normal donnent 0, gr. 004 d'acide hydrocyanique équivalant à 1/12 cent-millième du poids de la substance sèche. »

Mais ce corps prend naissance par la distillation en présence de l'eau dans un grand nombre de circonstances. Ainsi les eaux distillées préparées avec les feuilles de laurier-cerise, du saule à feuille de laurier, avec les feuilles et les fleurs de pêcher. Avec les amandes amères de l'amandier, du pêcher, de l'abricotier, du prunellier et autres arbres à noyaux. C'est aussi à la présence de cet acide que sont dus l'arome et la saveur de plusieurs préparations économiques et de liqueurs de table, telles que le kirschwasser, l'eau de noyaux.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

A la température ordinaire ce corps constitue un liquide incolore, qui se solidifie en aiguilles soyeuses ou peut en se vaporisant à l'air avec assez de rapidité se solidifier lui-même. Sa densité à 18° est 0,6967 ou à 7° de 0,70; il bout à 26°,5; sa den-

sité de vapeur est égale à 0,9496 correspondant à 4 volumes. Il rougit à peine le tournesol, s'enflamme aisément et brûle avec une flamme blanche ; il a une odeur suffocante qui rappelle celle des amandes amères.

C'est un poison des plus violents, une goutte d'acide cyanhydrique placée sur la langue d'un chien de grosse taille suffit pour le tuer. Sa vapeur diluée dans l'atmosphère produit un violent mal de tête suivi de contractions dans la poitrine et même d'étourdissements et de nausées.

L'acide cyanhydrique est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; les solutions possèdent les propriétés et l'odeur de l'acide.

L'acide prussique a une force élastique de vapeur à 13° qui est représentée par 427 millimètres de mercure. Il perd une partie de cette force élastique lorsqu'il est dissout dans l'eau. MM. Bussy et Buignet ont remarqué qu'il y avait contraction du mélange et de plus que la température s'abaissait d'une quantité maximum lorsqu'on mettait en présence parties égales d'acide et d'eau ou 1 éq. d'acide et 3 éq. d'eau ; ainsi dans ce cas la température descend à 9°,75 ; cet abaissement de température prouverait qu'il n'y a pas combinaison, mais simplement affinité de solution entre les deux corps.

En poursuivant leurs études sur l'acide cyanhydrique, MM. Bussy et Buignet ont remarqué que, mis en contact du bichlorure de mercure et de l'eau, la force élastique du mélange était considérablement diminuée par suite de l'affinité de solution qu'exerce le bichlorure de mercure. Ils se sont basés sur ces données pour expliquer la perte d'acide qui existe toujours dans le procédé donné par Gay-Lussac. En effet, ce procédé, comme nous le verrons plus loin, est basé théoriquement sur la réaction suivante :

$$HgCy + HCl = HCy + HgCl.$$

Si la théorie correspondait à la pratique, on devrait avoir 21 g. 4 d'acide pour 100 g. de cyanure, tandisque l'on en obtient que les 2/3,

il devrait rester dans la cornue du bichlorure de mercure qui donne avec la potasse un précipité jaune. Au contraire, on obtient un précipité blanc et le résidu de la cornue, étant évaporé, donne par la chaux sodée un dégagement d'ammoniaque. Alors MM. Bussy et Buignet pensèrent que la perte d'acide était due à la formation du sel Alembroth par suite de la transformation de l'acide cyanhydrique, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en ammoniaque et en acide formique. Mais bientôt en dosant l'ammoniaque, ils virent que la quantité trouvée ne correspondait pas aux 33 centièmes d'acide manquant. En modifiant l'appareil Gay-Lussac, c'est-à-dire en supprimant le tube intermédiaire à chlorure de calcium et plongeant un thermomètre dans la cornue, ils virent la température monter à 104°, puis à 110°, et fractionnant les produits de la distillation et prenant leur titre, ils constatèrent que celui-ci diminuait à mesure que la température s'élevait et retrouvèrent ainsi les 31 centièmes manquants.

En résumé, le procédé Gay-Lussac, convenablement modifié, donne des résultats approchant ceux qu'indique la théorie (2°/₀ près). Mais si dans l'appareil primitif on cesse de chauffer au moment où la vapeur d'eau afflue dans le tube à chlorure de calcium, il reste encore dans la cornue 31°/₀ d'acide retenu par la coercition du bichlorure de mercure. Si on trouvait une substance capable de neutraliser ou tout au moins de diminuer cet effet, ce procédé devenait le plus simple. Or cette substance a été trouvée par MM. Bussy et Buignet et c'est le chlorydrate d'ammoniaque qui, se combinant avec le bichlorure de mercure pour former le sel Alembroth, nouveau corps qui retient bien moins énergiquement l'acide cyanhydrique.

L'affinité si singulière de cet acide hydraté explique la transformation du protochlorure de mercure en bichlorure et en mercure métallique. Chose encore singulière, c'est que cet acide ait besoin d'eau pour agir sur les deux chlorures de mercure, car mis en contact à l'état anhydre l'action est nulle.

MM. Bussy et Buignet ont cherché s'il n'y avait pas d'autres corps pouvant présenter des actions analogues ; il ont vu en effet que les azotates de potasse, de magnésie, d'ammoniaque, l'iodure de potassium, les acides citrique et tartrique, le sucre même, agissent comme le bichlorure de mercure sur une solution aqueuse d'acide cyanhydrique. D'autres corps agissent d'une manière inverse en augmentant la tension de vapeur de la solution parmi ceux-ci : le chlorure de calcium fondu ou cristallisé, le chlorure de strontium, etc., ce qui s'explique par la grande affinité de ces sels pour l'eau.

Il semble donc résulter de ces faits que plus l'affinité d'un sel pour l'eau est faible plus elle sera grande pour l'acide prussique. Au contraire plus l'affinité d'un sel pour l'eau est grande, plus elle diminue pour l'acide cyanhydrique.

A la lumière, cet acide s'altère profondément et se convertit rapidement en ammoniaque et en un produit noir sur lequel nous reviendrons.

En 1861, Millon s'est occupé des causes de cette transformation; il l'attribue à la présence ou à la formation de l'ammoniaque. Quelques bulles de ce gaz déterminèrent la transformation complète de 200 gr. d'acide anhydre en deux jours. Il a en outre observé que l'action de ce gaz était considérablement diminuée par la dilatation, sans cependant indiquer des chiffres. On a signalé, depuis longtemps, dit Millon, l'influence conservatrice d'une petite quantité d'acide étranger ajoutée à l'acide prussique. On pourra remplacer l'acide par toute substance capable de s'acidifier au contact de l'air; telles que phosphore, alcool etc.; ou encore des substances qui dégageront ou détruiront l'ammoniaque à mesure de sa production, telles que la chaux, la baryte anhydre; ou bien le potassium. Millon termine en disant : « L'ammoniaque est l'agent spécifique, la condition *sine quâ non* de l'apparition des produits paracyanurés.

Cette transformation de l'acide prussique a d'abord été étudiée

par Gay-Lussac, qui voulut y voir du paracyanogène et lui attribua la composition :

$$C^6 Az^3.$$

M. Boullay, qui reprit ces expériences, paraît avoir élucidé la question et considère le produit de cette transformation comme étant de l'acide azulmique et en donne la formule suivante :

$$6 (C^2 AzH) = AzH^4, C^2Az + 2 (C^5Az^2H).$$

Si l'on examine les deux acides préparés par les procédés de Gay-Lussac et de Gea-Pessina, on trouve celui du dernier procédé plus stable. Seulement comme l'acide obtenu par le procédé Gay-Lussac est anhydre, tandis que celui de Gea-Pessina est hydraté on pouvait craindre que la lumière exerçât sur lui une action qui le prédisposât à la décomposition. Mais en plaçant des tubes dessiccateurs entre l'allonge et le récipient, on peut avec cette modification obtenir de l'acide anhydre par le procédé Pessina.

Ayant donc pris de l'acide anhydre préparé par les deux procédés et ayant étendu chacun d'eux de 9/10e d'eau, MM. Bussy et Buignet ont vu qu'en soumettant ces deux acides à l'insolation directe, celui de Gay-Lussac après cinq minutes était jaunâtre, et après une heure brun, mais encore transparent; l'acide de Pessina était resté intact.

Après une heure d'insolation, les deux acides furent placés dans un endroit complétement obscur. Le lendemain celui de Gay-Lussac était parsemé de taches brunes; dans celui de Pessina, rien. Ce n'est qu'après un mois, quoique constamment dans l'obscurité, qu'il a commencé à prendre une teinte jaune en suivant les mêmes phases que le premier. Cependant ces deux acides, placés dans des tubes scellés à la lampe, se sont conservés intacts des semaines entières dans l'obscurité. Quant à la nature chimique de la décomposition, les auteurs n'ont pu constater la présence du cyanhydrate d'am-

moniaque, contrairement à ce qu'avait dit Boullay. En résumé voici leurs conclusions :

Une fois la décomposition de l'acide commencée elle continue même dans l'obscurité.

L'acide isolé par cette seule cause est prédisposé à l'altération.

A mesure que l'acide se trouble et se colore, son titre diminue et en peu de temps on ne trouve plus ni acide libre ni combiné.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Soumis à une température élevée, l'acide cyanhydrique se décompose partiellement en azote et en hydrogène avec dépôt de carbone.

Sous l'influence de l'électricité il se décompose en hydrogène qui se rend au pôle négatif et le cyanogène au pôle positif, jouant, comme le chlore, le brome et l'iode le rôle de corps électronégatif.

A la température ordinaire l'oxygène est sans action sur l'acide prussique; mais si on élève la température il en opère la décomposition avec production d'eau, d'acide carbonique et d'azote libre. Le chlore, le brome et l'iode, mis en présence de l'acide anhydre, s'emparent de son hydrogène et se combinent avec le cyanogène pour donner des chlorures, bromures, iodures de cyanogène:

$$3\,(H\,Cy) + 6\,Cl = 3\,(H\,Cl) + (C^2Az)^3Cl^3.$$

Mais si l'acide est étendu d'eau, la réaction est plus compliquée, il se forme bien des acides chlorhydriques et bromhydriques, mais on voit se séparer un composé liquide volatil d'une odeur irritante qui est du chlorhydrure de cyanogène C^6AzHCl^2.

Les acides énergiques le convertissent en acide formique et en ammoniaque qui se combine à l'acide mis en présence :

$$C^2AzH + SO^4,H + 4(OH) = C^2H^2O^4 + SO^4,AzH^4.$$

Les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique forment avec l'acide cyanhydrique anhydre des composés définis étudiés par M. Gal.

Les alcalis caustiques ne font pas disparaître l'odeur de l'acide prussique. Si on porte le mélange à l'ébullition il se dégage de l'ammoniaque avec formation de formiate alcalin.

Lorsqu'on chauffe du potassium dans la vapeur de cet acide, il se dégage de l'hydrogène et l'on obtient du cyanure de potassium, Cette propriété a été mise à profit par M. Regnault pour faire l'analyse volumétrique de l'acide cyanhydrique.

L'acide anhydre se combine avec plusieurs chlorures anhydres et ces combinaisons ont été étudiées par Woëhler et par Klein.

Ainsi, avec le perchlorure de fer sublimé, la combinaison s'effectue avec bruissement et le produit se dissout dans l'excès d'acide avec une couleur brun rouge. Si on chasse l'acide par le vide à 30° il se dépose des paillettes brillantes d'un brun rouge $2(CyFe), Fe^2Cl^3$. Cette combinaison est détruite par l'eau et se décompose également à l'air en dégageant de l'acide cyanhydrique.

Le bichlorure d'étain et l'acide cyanhydrique tous les deux anhydres, se combinent en donnant un composé aussi volatil que l'acide anhydre, l'eau le détruit avec dégagement de chaleur.

Si l'on fait arriver de l'acide prussique dans du perchlorure d'antimoine maintenu à la température de 30°, il se forme des prismes limpides $3(CyH), SbCl^5$, volatils, entre 70° et 100°, déliquescents, ne fumant pas à l'air et décomposables par l'eau qui sépare de l'acide antimonique.

Lorsqu'on verse de l'acide cyanhydrique dans le bichlorure de titane, les deux substances étant maintenues à 0°, on obtient une masse jaune pulvérulente que l'on peut sublimer à une douce chaleur et dont la vapeur se condense en petits cristaux jaunes limpides fumant à l'air $CyH, TiCl^2$.

PRÉPARATION.

On a proposé un grand nombre de procédés pour la préparation de l'acide cyanhydrique, je me contenterai d'indiquer les principaux autant que possible par ordre d'ancienneté.

Le procédé dont s'était servi Scheele consistait à faire réagir de l'acide sulfurique et du zinc sur le bleu de Prusse.

Procédé Vauquelin. Il faisait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans un long tube rempli de cyanure de mercure avec du carbonate de plomb à l'extrémité, afin de retenir l'acide sulfhydrique; à ce tube était adapté un récipient entouré d'un mélange réfrigérant; le courant d'hydrogène sulfuré était arrêté quand le carbonate de plomb commençait à noircir. Ce procédé a été vite abandonné, parce que le cyanure n'était décomposé que dans ses parties les plus extérieures.

Les procédés donnés par *Trautvein*, *Woehler*, *Gmelin* ne diffèrent les uns des autres que par les proportions de ferro-cyanure de potassium, d'acide sulfurique et d'eau employées par ces auteurs.

Procédé Millon. Dans le procédé que Millon indique pour avoir l'acide anhydre, on le prépare par n'importe quel procédé capable de donner une solution plus ou moins étendue que l'on soumet à la distillation et dont on recueille le premier tiers. On redistille ce liquide jusqu'à ce que le thermomètre marque pendant quelque temps 100°. Après deux ou trois opérations successives, on redistille une dernière fois, en dirigant les vapeurs à travers deux flacons de Wolff, remplis de chlorure de calcium (trois fois le poids de l'acide à distiller). Au deuxième flacon est adapté un tube qui se rend dans un récipient entouré d'un mélange de glace et de sel : pour cette dernière opération, on arrête la distillation quand le thermomètre marque 70 à 80°. Le liquide ainsi préparé est anhydre, ce

que l'on reconnaît en mettant un cristal de sulfate de cuivre bien desséché; si l'acide est hydraté, le cristal se colore en bleu; dans le cas contraire, il prend une teinte verte.

Procedé Gay-Lussac. Nous avons traité de ce procédé et de ses défauts en parlant des travaux de MM. Bussy et Buignet ; il ne nous reste plus qu'à donner les modifications qui ont été apportées au procédé de l'ancien Codex de 1837 :

Cyanure de mercure.	100
Chlorhydrate d'ammoniaque.	45
Acide chlorhydrique à 1,17.	90

Réduisez en poudre chacun des deux sels et faites-en un mélange intime que vous introduirez dans une petite cornue de verre tubulée. Au col de la cornue est adapté un tube de $0^m,50$ rempli, dans son premier tiers de fragments de marbre bien blanc, et les deux autres tiers avec du chlorure de calcium fondu. A ce tube en est adapté un plus petit recourbé à angle droit, et plongeant dans un petit matras pouvant être entouré d'un mélange de chlorure de sodium et de glace pilée.

L'appareil étant ainsi disposé, on verse par la tubulure de la cornue l'acide chlorhydrique. On chauffe graduellement avec précaution, l'acide se dégage et vient se condenser dans le tube horizontal. De temps en temps on promène un charbon ardent à distance de ce tube, afin de chasser l'acide dans le récipient. Lorsque le liquide de la cornue, étant toujours en pleine ébullition, on ne verra plus de vapeur se condenser dans la partie postérieure du tube horizontal, on arrêtera l'opération.

Le poids de l'acide recueilli doit être de 20 grammes environ, on prend un flacon en verre noir de 200 centigrammes, que l'on tare avec soin, on y verse l'acide, et on bouche immédiatement, et l'on pèse : la différence de poids donne l'acide cyanhydrique, auquel on

ajoute un poids d'eau neuf fois plus considérable. Ce mélange constitue l'acide *cyanhydrique médicinal.*

Procédé Gea-Pessina. = Ce procédé se rapproche beaucoup de ceux de Trautwein, Woehler, Gmelin, dont nous avons parlé plus haut. Mais comme il a servi d'étude à un travail intéressant de MM. Bussy, Buignet, nous entrerons dans quelques détails d'opération. Il consiste à traiter dans une cornue 12 p. cyanoferrure de potassium par un mélange de 9 p. d'acide sulfurique à 66° et 12 p. d'eau, que l'on a laissé préalablement refroidir. Ces trois substances étant mélangées intimement dans la cornue, on laisse réagir 12 à 15 heures. Au col de la cornue est adaptée une allonge inclinée, afin de forcer la vapeur d'eau à retomber dans la cornue; et à ne laisser distiller que l'acide qui est toujours plus ou moins étendu. Cet acide est presque toujours coloré en bleu, teinte qu'il perd par une seconde distillation.

MM. Gaultier et Robiquet ont proposé l'empoi du cyanure de potassium que l'on décompose dans un appareil distillatoire. Ce moyen réussit très-bien, mais le cyanure de potassium est trop coûteux.

Procédé Kulmaan. — Il met à profit la propriété que possède le gaz ammoniac sec de se transformer en cyanhydrate d'ammoniaque, en passant sur des charbons portés au rouge, de là les produits gazeux se rendent dans des flacons contenant de l'acide sulfurique dilué, chauffé à 50°; celui-ci retient l'ammoniaque tandis que l'acide cyanhydrique se dégage et vient se condenser dans un récipient refoidi.

SYNTHÈSE DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE, PAR M. BERTHELOT.

Cette synthèse avait déjà été faite par Hoffmann, comme nous l'avons dit. Mais M. Berthelot a pu l'opérer en faisant réagir l'azote sur l'acétylène sous l'influence d'une série de fortes étincelles à à l'aide de l'appareil de Ruhmkorff. Les gaz prennent immédiatement

l'odeur d'acide cyanhydrique que l'on peut constater et doser par les réactifs chimiques dont nous parlerons plus loin.

M. Berthelot a remarqué que l'acide formé arrêtait la réaction qui reprenait son activité si l'acide était absorbé à mesure de sa production. « Cette circonstance s'explique, dit-il, parce que le mélange d'acide cyanhydrique et d'hydrogène (que l'on met en excès pour éviter le dépôt de carbone), traversé par une série d'étincelles, ne tarde pas à fournir de l'acétylène, réaction inverse de la précédente, et qui ne peut pas davantage être poussée jusqu'au bout. En d'autres termes, entre l'hydrogène, l'azote, l'acétylène et l'acide cyanhydrique, il s'établit sous l'influence de l'étincelle, un certain équilibre variable avec les proportions, et qui détermine la formation de celui de ces quatre gaz qui manque dans le mélange, ou qui s'y trouve en proportion insuffisante. » Ayant soumis préalablement l'azote à une série d'étincelles électriques, M. Berthelot a pu constater que ce gaz ne prenait pas une activité de combinaison plus grande, comme cela se produit pour l'oxygène mis dans les mêmes conditions; que l'azote pouvait se combiner non-seulement à l'acétylène, mais encore avec le gaz oléfiant et l'hydrure d'exylène des pétroles pour donner de l'acide prussique.

En s'appuyant sur les données précédentes, M. Berthelot conclut que dans la production des cyanures métalliques, sous l'influence du charbon imprégné de potasse et d'un courant d'azote, il se forme d'abord de l'acétylure de potassium C^4K^2, et cet acétylure absorberait l'azote pour donner le cyanure.

Caractères et dosages de l'acide cyanhydrique.

On reconnait l'acide cyanhydrique en ce qu'il donne avec les sels d'argent un précipité blanc insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique bouillant, non impressionné par la lumière et se décomposant par la chaleur en argent métallique et en cyanogène.

Mais lorsqu'on n'a que des traces d'acide à constater on se sert

du procédé indiqué par M. Lassaigne. Si on ajoute quelques gouttes de potasse à une liqueur contenant de petites quantités d'acide prussique, puis un filet d'une dissolution de sulfate de cuivre, il se forme un précipité qui renferme du cyanure et de l'oxyde de cuivre. Ce précipité est traité par quelques gouttes d'acide chlorhydrique qui dissout l'oxyde et laisse le cyanure qui reste à l'état blanc. On peut découvrir ainsi jusqu'à 1/20000 d'acide. Seulement il faut remarquer que l'acide iodhydrique donne les mêmes caractères.

Un procédé plus sensible que tous ceux qui ont été proposés serait, d'après son auteur, M. Liebig, le suivant : Quelques gouttes d'acide cyanhydrique étendu d'eau pour ne pouvoir plus être accusé par la formation de bleu de Prusse, donnent, quand on les chauffe sur un verre de montre avec une goutte de sulfure d'ammonium jusqu'à décoloration du mélange, un produit assez chargé de sulfocyanure d'ammonium pour produire avec les persels de fer une couleur rouge intense, et avec les sels de cuivre en présence de l'acide sulfureux, un précipité blanc de sulfocyanure cuivreux.

Le dosage de l'acide cyanhydrique, lorsqu'il est en quantité notable, peut s'effectuer en y versant une solution étendue de nitrate d'argent qui donne un précipité blanc de cyanure d'argent. Ce précipité est lavé, séché et pesé, et du poids de cyanure trouvé, on en déduit celui de l'acide cyanhydrique en prenant le cinquième. Les autres méthodes employées sont des méthodes volumétriques qui sont plus rapides et plus exactes à la condition d'avoir de bonnes liqueurs titrées.

Procédé de Liebig. — Lorsqu'on verse une solution de nitrate d'argent dans une solution de cyanure de potassium additionnée d'un peu de chlorure de sodium, le chlore ne s'empare de l'argent que lorsque la moitié du cyanogène est passée à l'état de cyanure d'argent ; car à mesure que le cyanure d'argent prend naissance

il se combine avec le cyanure de potassium pour former un sel double soluble, dès que tout le cyanure est engagé dans la combinaison, une goutte de liqueur d'argent donne un précipité persistant de chlorure d'argent; on sait de plus que 3,13 p. en poids d'azotate d'argent correspondent à 1 p. en poids d'acide prussique.

En se basant sur ces données on fait une solution titrée d'azotate d'argent en en dissolvant 3 gr. 13 dans 100 grammes d'eau distillée; chaque centimètre cube contient donc 0,0313 de nitrate d'argent et correspond à 1 centigramme d'acide anhydre.

Veut-on maintenant évaluer la richesse d'une solution cyanique? On fait dissoudre 0 gr. 1 de potasse dans 10 c. c. d'eau distillée contenant quelques milligrammes de chlorure de sodium, puis on y verse 0 gr. 10 c. de solution prussique. Pour employer la liqueur titrée d'argent, on se sert d'une burette de 10 c., graduée en 100 divisions qui représentent chacune des 1/10e de centimètre cube. On versera donc de cette solution d'argent jusqu'à ce que le précipité persiste et lisant le nombre de divisions de liqueur employée, on en déduira par le calcul la quantité d'acide existant. On a remarqué que la présence de l'acide formique ne gêne en rien la réaction. Si l'on voulait essayer une eau distillée d'amande amère troublée par des gouttes d'essence on l'étendrait de 3 à 4 fois son volume d'eau afin de l'éclaircir complétement.

Procédé de M. Buignet. — Il est basé sur une réaction analogue à celle du procédé de Liebig. Si dans une solution de cyanhydrate d'ammoniaque on verse une solution de sulfate de cuivre, il se forme un précipité de cyanure double de cuivre et d'ammonium soluble jusqu'à ce que la moitié du cyanure se trouve engagée dans cette réaction; mais, si une goutte de solution cuprique est ajoutée en plus, elle rencontre de l'ammoniaque qui donne la coloration connue sous le nom de bleu céleste.

On prépare une solution titrée en dissolvant 23 grammes de sulfate de cuivre bien pur dans un litre d'eau distillée ce qui fait que

1 cent. cube de cette dissolution contient 0 gr. 023 de sulfate de cuivre et correspond à 0,01 d'acide prussique.

Pour connaître le titre d'un acide on en prend une certaine quantité dans laquelle on met un excès d'ammoniaque et l'on verse peu à peu au moyen d'une burette comme celle décrite plus haut une solution de sulfate de cuivre jusqu'à ce que la coloration bleue, persiste.

Le seul reproche que l'on ait à faire à ce procédé c'est qu'il nécessite une grande habitude de la part de l'opérateur; vers la fin de l'opération il est très-difficile de saisir le moment précis où il faut s'arrêter. Aussi ai-je entendu professer par deux savants d'un grand mérite, MM. Berthelot et Baudrimont qu'il valait mieux employer le procédé de Gélis primitivement donné pour le dosage du cyanure de potassium.

Procédé Gélis. — Nous allons de suite indiquer ce procédé avec la modification apportée par M. Baudrimon.

On prépare la liqueur titrée en dissolvant 94 gr. 17 cent. d'iode dans un litre d'eau contenant de l'iodure de potassium, afin de faciliter la dissolution de l'iode. Cette liqueur correspond à 10 milligrammes d'acide par centimètre cube; en opérant comme nous avons indiqué pour les autres procédés on arrive à des résultats très-exacts. La réaction sur laquelle ce procédé est basé est la suivante: lorsqu'on met une solution d'acide prussique ou d'un prussiate en présence d'une solution d'iode, il se fait de l'iodure de cyanogène et en même temps de l'acide iodhydrique ou un iodure alcalin. Si on ajoute une solution d'amidon à la liqueur à essayer, elle ne sera impressionnée que lorsque la totalité du cyanogène sera convertie en iodure; de sorte que, comme cette combinaison est incolore, il sera alors facile de saisir le moment précis de la formation de l'iodure d'amidon bleu.

Toxicologie de l'acide cyanhydrique.

Nous n'avons l'intention de nous occuper que de la partie chimique laissant de côté les caractères pathologiques et physiologiques qui sont du domaine de la médecine.

Avant de rechercher l'acide prussique dans les viscères soumis à l'examen de l'expert, celui-ci doit s'assurer qu'ils ne renferment pas de prussiates jaune ou rouge qui, n'étant pas vénéneux, auraient pu être administrés comme médicament. Une partie de la matière est traitée par l'eau, et la dissolution filtrée est essayée par un protosel et un persel de fer : s'il ne se produit aucune coloration bleue on cherche l'acide cyanhydrique libre.

On introduit les matières coupées en petits fragments dans une cornue tubulée, on ajoute de l'eau afin de former une bouillie claire; puis on acidule par des acides phosphorique ou tartrique qui n'ont aucune action sur l'acide prussique. Au col de la cornue, est adapté un tube recourbé, plongeant dans une dissolution étendue de nitrate d'argent, contenue dans un flacon. A ce flacon est adapté un tube de Liebig renfermant aussi une solution de nitrate, afin de retenir les portions d'acide qui n'auraient pas été absorbées par la dissolution du flacon. Alors on porte le liquide de la cornue à l'ébullition pendant quelque temps, en se servant pour cela d'un bain de sable.

Le liquide du flacon et celui des boules, sont réunis et jetés sur un filtre qui retient le cyanure d'argent qu'on lave et sèche à 100°; on doit ensuite bien s'assurer que ce précipité est du cyanure d'argent, car les acides phosphorique et tartrique, mis en présence des chlorures qui se trouvent toujours dans l'estomac, donnent de l'acide chlorhydrique, ce qui pourrait induire en erreur.

On constate que c'est bien du cyanure en chauffant une partie du précipité dans un tube; il doit se dégager un gaz qui en brûlant donne les caractères du cyanogène. Une autre partie mise dans le

fond d'un tube avec une petite couche d'iode doit donner, en chauffant légèrement, des aiguilles blanches d'iodure de cyanogène venant se condenser dans la partie froide du tube. Enfin, une troisième partie est chauffée avec du soufre et le produit est mis à bouillir avec du chlorure de sodium ; il se forme ainsi un sulfo cyanure qui donnera une coloration rouge avec les sels de sesquioxyde de fer.

Un point essentiel reste à élucider, c'est de savoir si l'acide prussique peut se produire spontanément au sein des matières organiques en putréfaction. Les opinions sont très-partagées : Orfila, Gauthier de Claubry, etc., pensent que oui. Tartra dit avoir constaté l'odeur d'acide prussique en ouvrant les intestins d'une personne empoisonnée par l'acide azotique.

MM. Tardieu et Roussin sont d'une opinion complétement opposée et disent que, dans un cas de mort subite ou très-rapide, si l'expert trouve de l'acide cyanhydrique il peut affirmer que la personne a succombé à l'intoxication prussique.

CYANURE DE POTASSIUM.

Ferrocyanure de potassium . . . . . Q. V.

Pulvérisez ce sel et séchez-le complétement à l'étuve ; introduisez-le dans un creuset étroit de fonte que vous couvrirez de son couvercle. Chauffez doucement en portant au rouge que l'on maintiendra jusqu'à ce qu'il n'y ait plus aucun dégagement de gaz. La matière fondue est filtrée à travers un tissu de fer disposé au-dessus d'un second creuset placé dans un fourneau. Le cyanure de potassium se prend par le refroidissement en une sorte d'émail blanc à structure cristalline. On doit rejeter toutes les parties qui sont souillées par le carbure de fer. Le cyanure doit être conservé dans des vases bien fermés et en fragments fondus un peu volumineux (Codex).

Ce procédé présente plusieurs inconvénients qui ont été signalés par Geiger et par Soubeiran dans son Traité de pharmacie. Le procédé que prescrit le Codex est celui de Liebig modifié en ce que celui-ci faisait placer la masse fondue et concassée sur un entonnoir en verre. On la lessivait par l'alcool bouillant qui s'emparait du cyanure et l'abandonnait par le refroidissement à l'état cristallin.

Le cyanure que l'on trouve dans le commerce est préparé par le procédé Clemm qui consiste à calciner 8 p. de ferrocyanure de potassium avec 3 p. de carbonate de potasse sec dans un creuset en fer et ouvert jusqu'à ce que la masse paraisse blanche. On retire le creuset du feu, le fer se dépose au fond du creuset et on peut, avec un peu d'adresse,décanter presque tout le cyanure. Dans cette opération il se forme du cyanure et du cyanate de potassium et du carbonate de fer qui se décompose si on entretient suffisamment la chaleur. Ce produit étant toujours très-alcalin par suite de l'excès de carbonate de potasse ne doit jamais être employé en pharmacie.

Un procédé que nous ne faisons que mentionner est celui de MM. F. et E. Rodgers, qui consiste à calciner 13 p. de carbonate de potasse avec 10 p. de bleu de Prusse et épuisant le produit par l'alcool.

Le procédé le meilleur, au dire de Soubeiran qui l'a modifié, est celui dû à Wiggers. On fait passer l'acide cyanhydrique produit par le procédé de Gea-Pessina dans de l'alcool à 95° contenant de la potasse caustique pure en dissolution. Soubeiran dessèche son acide sur du chlorure de calcium fondu afin que l'eau produite n'affaiblisse pas l'alcool. Aussitôt que la potasse est saturée, on jette la bouillie de cristaux sur un linge fin, on exprime et l'on fait sécher promptement le produit dans une capsule de fer placée sur le feu.

On trouve dans le commerce des cyanures préparés par d'autres procédés,tel est celui obtenu par la méthode de MM. Possoz et Boissière. On fait passer un courant d'air ou mieux de l'azote sur du charbon imprégné de carbonate de potasse, il se forme du cyanure. Un des grands inconvénients de ce procédé est la petite quantité de

cyanure produite,et de là, nécessité de lessiver d'énormes masses de produit brut; de plus le cyanure est très-alcalin.

Procédé de MM. Marguerite et Sourdeval.— Ce procédé comme le précédent est basé sur l'absorption de l'azote de l'air par le carbone, seulement on substitue au carbonatede potasse celui de baryte qui a l'avantage d'être infusible, de se conserver poreux et par conséquent de permettre l'action de l'azote jusqu'au centre de la matière. Une fois le cyanure de baryum obtenu il est facile de le transformer par double décomposition en cyanure de potassium.

Le cyanure de potassium cristallise en cubes incolores, inodores, d'une saveur âcre et caustique. Il est soluble dans l'eau, l'alcool étendu, possède une réaction alcaline et est très-vénéneux.

Sa solution aqueuse se décompose avec le temps, même dans des flacons bien bouchés, et chose singulière, que j'ai eu occasion de remarquer plusieurs fois, c'est que le flacon lorsque la décomposition est achevée se trouve toujours brisé, et c'est le fond seulement qui se détache. Parmi les produits de la décomposition lente on rencontre du carbonate et du formiate de potasse. A l'ébullition, la solution est convertie en ammoniaque et en formiate de potasse.

Le cyanure de potassium est un agent précieux de réduction, les oxydes de fer, de cuivre, de zinc, de plomb, d'étain, d'antimoine et même l'acide arsénieux sont réduits au rouge à peine visible à la lumière du jour. Chauffé avec du nitrate ou du chlorate de potasse, il se produit une forte détonation. Le sulfate de potasse est ramené à l'état de sulfure.

La solution aqueuse de cyanure de potassium dissout une grande quantité d'iode et la liqueur se prend par le refroidissement en une bouillie d'iodure de cyanogène; elle dissout également l'iodure d'azote sans dégagement de gaz.

Le cyanure en dissolution mis à l'abri de l'air, en contact du fer, du zinc, du cuivre, du nickel, les attaque avec dégagement d'hydrogène. Le cadmium, l'or, l'argent, ne sont dissous qu'en présence de

l'air et pour chaque équivalent de métal entrant en dissolution, il y a formation d'un équivalent de potasse. Il n'agit pas sur l'antimoine, le mercure et le platine.

M. Kolde a remarqué qu'un courant galvanique le convertissait en cyanate de potassium.

Ce corps est employé dans la dorure, l'argenture, la photographie et en médecine, où il est administré dans les mêmes cas que l'acide cyanhydrique.

Il est promptement absorbé par l'économie. On cite plusieurs cas de personnes s'occupant de photographie qui sont mortes pour s'être lavé les mains dans une solution de cyanure, afin d'enlever les taches produites par le nitrate d'argent. Il est bon d'ajouter que ces personnes avaient des coupures aux mains.

Je ne parlerai pas du dosage du cyanure, les procédés sont les mêmes que ceux de l'acide cyanhydrique que du reste on transforme en cyanure pour le doser.

CYANURE FERROSO-FERRIQUE.

Avant de parler de la préparation de ce corps, je vais entrer dans quelques détails sur la constitution des corps désignés sous le nom de cyanoferrures et cyanoferrides.

De même que le chlore et ses congénères, le cyanogène forme avec le fer deux combinaisons qui sont représentées par les formules :

$$Fe\ Cy$$
$$Fe^2\ Cy^3$$

Ces deux cyanures présentent peu d'intérêt par eux-mêmes; mais lorsqu'on les met en présence d'un cyanure alcalin, ils donnent naissance à des composés qui présentent une grande importance pour le chimiste; ces composés sont le prussiate jaune et le prussiate rouge.

Le premier avait d'abord été considéré comme un cyanure double de potassium et de fer représenté par la formule :

$$2\,(K\,Cy)+Fe\,Cy+Aq.$$

Cette hypothèse est inadmissible si l'on songe que ce produit ne présente en rien les propriétés vénéneuses des cyanures solubles et qu'en outre la présence du fer ne saurait y être manifestée par l'emploi des réactifs qui servent à en déceler l'existence. Pour le potassium, les réactifs se comportent avec ce corps comme avec les autres sels de potasse.

Partant de ces observations, Gay-Lussac fut conduit à considérer ce composé comme résultant de la combinaison du potassium avec un radical particulier le *Cyanoferre*, dont il exprima la composition par la formule :

$$Fe\,Cy^3$$

et le prussiate jaune de potasse par

$$Fe\,Cy^3, K^2$$

alors il lui donne le nom de *Cyanoferrure de potassium* : dans ce corps, le potassium pouvant seul être remplacé par un autre métal.

En effet, si dans une solution de cyanoferrure de potassium on verse un sel de cuivre, de plomb, d'argent, etc., on obtient des précipités ayant une composition analogue et représentée par les formules :

$$Fe\,Cy^3, Cu^2$$
$$Fe\,Cy^3, Pb^2$$
$$Fe\,Cy^3, Ag^2 \text{ etc.}$$

et comme formule générale $Fe\,Cy^3, M^2$, M étant un métal d'une des cinq dernières sections.

Si l'on fait passer un courant d'hydrogène surfuré dans l'eau tenant en suspension l'un des trois sels sus-nommés, on a un préci-

pité de sulfure, et l'eau abandonne par l'évaporation un corps cristallisé.

$$Fe\ Cy^3,\ H^2,$$

qui est l'acide cyanoferrhydrique présentant la plus grande analogie avec les cyanoferrures et qui, mis en contact d'un oxyde, reproduit un cyanoferrure.

Ces diverses réactions tendraient à faire admettre la réalité du radical, le *cyanoferre* de Gay-Lussac, quoique celui-ci n'ait pas été obtenu à l'état libre; mais il présente les plus grandes analogies avec le cyanogène, et se combine comme lui avec l'hydrogène pour donner un acide bien défini.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution de cyanoferrure de potassium jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipité avec les sels de proxyde de fer, il se forme du chlorure de sodium ainsi qu'un corps d'un beau rouge rubis qu'on nomme cyanure rouge et qui reçut de Gay-Lussac le nom de *ferricyanure* ou *cyaniferrure de potassium*, dont la composition doit être représentée par la formule

$$Fe^2\ Cy^3,\ K^3,$$

et le cyaniferrure donnera, avec les sels métalliques, des corps dont la composition générale sera

$$F^2\ Cy^3,\ M^3.$$

ainsi qu'un acide cyanhyferrhydrique.

Lorsqu'on fait agir le cyanoferrure de potassium sur un persel de fer on a un précipité bleu connu sous le nom de bleu de Prusse; sa production peut s'expliquer par la formule suivante :

$$2(Fe\ Cl^3)+3(Fe\ Cy^3\ K^2)=6(Cl\ K)+Fe^7\ Cy^9.$$

Comment doit-on envisager le bleu de Prusse? Faut-il le considérer comme un composé résultant de l'union de 3 équiv. de protocyanure de fer avec 2 équiv. de sesquicyanure, sa formule serait :

$$(Fe\ Cy)^3,\ (Fe^2\ Cy^3)^2.$$

Ou bien serait-ce de l'acide ferrocyanhydrique dans lequel l'hydrogène serait remplacé par le fer, ce serait un ferrocyanure de fer.

$$(Fe\ Cy^3,\ fe^2)^3.$$

Seulement il faut diminuer l'équivalent du fer et de 29 le porter à 19, 2, ce qui en fait le corps particulier que Berzélius appelle ferricum auquel il donne fe pour symbole.

Enfin, d'après une autre hypothèse, ce serait une combinaison de 4 molécules de fer avec un radical particulier analogue au cyanoferrure, mais présentant un état de condensation trois fois plus considérable; sa composition serait alors :

$$Fe^3\ Cy^9,\ Fe^4 + Aq.$$

constituant un terme particulier d'un nouveau groupement :

$$Fe^3\ Cy^9,\ M^4$$

Quoi qu'il en soit de la manière dont on veuille envisager ce corps, il fut découvert par hasard en 1704, par Diesbach, fabriquant de couleurs, et Dippel, pharmacien à Berlin.

En 1724, Wodward décrivit un procédé de préparation qui est presque encore généralement suivi dans l'industrie. Macquer, en 1792, considérait ce corps comme de l'oxyde de fer uni à une matière inflammable qui se changeait par la calcination en charbon et en ammoniaque.

En 1782, Scheele retira du bleu de Prusse l'acide prussique que Guyton et Bergmann avaient soupçonné avant lui.

En 1816, Proust démontra dans ce corps la présence de l'oxyde de fer magnétique et l'absence de l'ammoniaque. Gay-Lussac, en 1815, confirma les expériences de Proust et considérait ce bleu de Prusse comme un cyanate ou un hydrocyanate.

Robiquet, en 1819, réunit les deux hypothèses de Gay-Lussac en une seule et considéra le bleu de Prusse comme formé d'un

cyanure et d'un hydrocyanate. Nous avons vu plus haut les différentes opinions qui divisent encore les chimistes à ce sujet.

Préparation.

Solution officinale de perchlorure de fer. .	Q. V.
Ferrocyanure de potassium	Q. S.

Étendez la solution officinale de perchlorure de fer avec trois ou quatre fois son volume d'eau distillée; versez dans la liqueur une solution saturée à froid de ferrocyanure de potassium jusqu'à ce que celle-ci cesse de faire naître un précipité dans la première. Recueillez sur un filtre de papier le dépôt de bleu de Prusse formé; lavez-le à plusieurs reprises, puis séchez-le à l'étuve. (Codex.)

Je ne mentionnerai pas tous les procédés employés pour préparer ce corps presque uniquement relégué dans l'industrie; je n'indiquerai que le procédé Gauthier-Bouchard, qui est le dernier trouvé et qui présente une grande différence avec celui du Codex, les autres s'en rapprochant plus ou moins.

Ce procédé consiste à utiliser les composés cyanurés qui se forment pendant la distillation de la houille, et qui viennent se condenser dans les épurateurs du gaz contenant des oxydes de fer. On prend ces résidus qu'on lave pour enlever une certaine quantité de sulfocyanure de fer (qu'on peut utiliser en le transformant en sulfocyanure d'ammonium); on les mélange avec une proportion convenable de chaux, puis on lessive à l'eau froide qui dissout le cyanure de calcium. Les solutions sont précipitées par du sulfate de fer et le composé bleu clair qui en résulte est tranformé en bleu de Prusse par l'hypochlorite de chaux.

Le bleu de Prusse se présente dans le commerce sous la forme de petits cubes inodores, sans saveur, d'une couleur bleue foncée s'il a été desséché à la température ambiante, et rouge cuivré lorsqu'il est desséché à une température plus élevée. Ce corps, comme l'in-

digo, peut prendre un reflet cuivré par le frottement avec un corps dur.

Chauffé à 150° ce corps n'éprouve aucune altération à une température plus élevée; il donne, à la distillation, de l'eau, du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque, et comme résidu, du fer carburé. Au contact de l'air il s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition et continue à brûler comme de l'amadou en répandant une odeur désagréable avec production de carbonate d'ammoniaque et un résidu de peroxyde de fer.

L'action de la lumière sur ce corps a été étudiée par M. Chevreul. Il a observé qu'à l'insolation directe le bleu de Prusse abandonnait du cyanogène en perdant sa couleur bleue. Si on le place ensuite dans l'obscurité il reprend sa couleur bleue en absorbant de l'oxygène et en se transformant en bleu de Prusse basique.

Les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, concentrés et bouillants le détruisent. Il en est de même des solutions alcalines qui séparent du paroxyde de fer et la liqueur contient du ferrocyanure de potassium.

L'ammoniaque liquide décompose le bleu de Prusse, et d'après les expériences de Monthiers il se produirait un composé bleu qui serait un ferrocyanure de fer et de ferrammonium plus stable que le bleu de Prusse, et ne serait pas attaqué par le tartrate d'ammoniaque et l'acide oxalique, corps qui dissolvent très-bien le bleu; cette propriété est utilisée pour faire l'encre bleue.

Le bleu de Prusse forme des combinaisons nombreuses: il peut s'unir au peroxyde de fer équivalent à équivalent, en donnant une couleur bleue violacée qu'on désigne sous le nom de *bleu de Prusse basique*.

Il forme avec le cyanoferrure de potassium un composé qui se dissout facilement dans l'eau pure et qu'on désigne pour cette raison bleu de Prusse soluble.

En faisant réagir le cyanoferride de potassium sur les sels de protoxyde de fer, on obtient encore une substance connue sous le

nom de *bleu de Turnbull* dont la composition, bien différente de celle du bleu de Prusse, est exprimée par la formule :

$$Fe^5\ Cy^6 = Fe^2\ Cy^6,\ Fe^3.$$

Le bleu de Prusse est employé dans la fabrication des papiers peints, la peinture à l'huile, l'azurage des papiers, la teinture de la laine, de la soie, etc. En médecine il est prescrit comme fébrifuge.

Le bleu de Prusse du commerce est souvent altéré par de l'amidon, de la craie ou des sulfates de chaux et de baryte ; il renferme de l'alumine que l'on peut lui enlever, suivant quelques auteurs, en le traitant par un acide étendu.

Cependant, d'après M. C. Tissier, il y aurait un composé qui prendrait naissance lorsqu'on décomposerait une solution d'alun additionnée d'acide sulfurique par du cyanure jaune : au moment où le précipité prend naissance il est blanc, mais il bleuit rapidement à l'air et devient par la dessiccation d'un beau bleu. Ce précipité analysé a donné 44 d'alumine pour 55 de fer. « Je serais assez porté à penser, dit M. Tissier, que l'alumine contenue dans presque tous les bleus de Prusse du commerce pourrait bien ne pas exister seulement à l'état de mélange, mais bien le plus souvent à l'état de combinaison et modifier, par sa proportion plus ou moins grande, la teinte si variable de ce produit ; et ne trouverait-on pas ainsi la cause si variable de l'insolubilité de certains bleus de Prusse du commerce dans l'acide oxalique ? »

CYANURE DE ZINC.

Sulfate de zinc pur	100
Cyanure de potassium.	Q. S.

Dissolvez séparément chacun des deux sels dans l'eau distillée ; versez peu à peu la solution du cyanure alcalin dans celle de sulfate de zinc ; agitez continuellement avec une baguette de verre. Lais-

sez déposer; lavez à l'eau bouillante par décantation; jetez sur un filtre et lorsqu'il est bien égoutté, enlevez-le avec une carte et achevez la dessiccation sur une assiette à l'étuve. (Codex.)

Ce cyanure préparé par ce procédé contient presque toujours du sulfure de zinc dû au sulfure de potassium qui accompagne presque toujours le cyanure du même métal. Il faut également que le sulfate de zinc soit privé de sulfate de fer sans quoi le cyanure de zinc serait coloré en bleu.

Ces inconvénients cessent d'exister si on se sert du procédé de Liebig, qui consiste à faire dissoudre le zinc dans l'acide acétique et à faire passer dans la liqueur de l'acide cyanhydrique; il se forme du cyanure de zinc blanc et exempt de sulfure.

Ou encore en faisant passer d'après le procédé Corriol et Berthemot, un courant d'acide prussique dans de l'eau tenant en suspension de l'oxyde de zinc.

Le cyanure de zinc est un corps blanc amorphe, inodore, insipide, insoluble dans l'eau et dans l'alcool; décomposable par les acides ou par une température élevée. Il est soluble dans l'ammoniaque qui donne avec lui une combinaison cristallisée.

Le cyanure de zinc est employé dans les mêmes cas que le cyanure de potassium. Le Dr Henning l'a vanté contre les crampes d'estomac et les maladies vermineuses des enfants. Dose, quelques centigrammes.

CYANURE DE MERCURE.

Deutoxyde de mercure	30 gr.
Bleu de Prusse pur.	40
Eau distillée	400

Porphyrisez l'oxyde de mercure et le bleu de Prusse; mélangez les deux substances dans une capsule de porcelaine avec 250 gr. d'eau et faites bouillir.

Lorsque la substance a une couleur brune, séparez le liquide par filtration, et soumettez le résidu quelques instants à l'ébullition avec le restant de l'eau distillée. Filtrez et soumettez à l'évaporation les deux liqueurs jusqu'à ce qu'il se forme une légère pellicule à la surface; puis laissez refroidir lentement.

Les cristaux sont mis à égoutter sur un entonnoir et leur dessiccation est achevée à l'étuve.

Les eaux mères sont évaporées pour en retirer successivement le cyanure qu'elles contiennent (Codex).

On n'obtient pas toujours par ce procédé du cyanure de mercure pur. On voit que l'opération a bien réussi à ce que la liqueur est incolore et les cristaux de cyanure doivent être nets, à faces planes et dépourvus de végétations en choux-fleurs. Si la liqueur est colorée c'est une preuve qu'il y a excès de fer, alors on fait digérer la liqueur sur de l'oxyde de mercure pour achever de précipiter le fer; mais il peut se former un oxydocyanure qui cristallise en choux-fleurs. Pour remédier à cet inconvénient, on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré qui réagissant sur le cyanure de mercure donne du sulfure de mercure et de l'acide cyanhydrique est mis en liberté; celui-ci réagissant sur l'oxydocyanure s'empare de l'oxyde de mercure et forme du cyanure et de l'eau. Lorsque la transformation est achevée l'acide cyanhydrique, ne rencontrant plus d'oxyde se manifestera avec son odeur caractéristique; alors il faut cesser le courant d'hydrogène sulfuré, sans quoi on décomposerait tout le cyanure; on enlève le sulfure de mercure par filtration et l'on fait cristalliser.

Quant à la réaction elle est des plus simples : l'oxyde de mercure fixe le cyanogène et l'oxygène se combine au fer pour produire des oxydes ferreux et ferriques mélangés à l'alumine qui existe toujours dans le bleu du commerce même lavé à l'acide chlorhydrique comme il résulte des expériences de M. Tissier.

On peut préparer le cyanure en se servant du procédé indiqué par Liebig, connu aussi sous le nom de procédé Desfosses.

On fait bouillir pendant un quart d'heure, 1 p. ferrocyanure avec 2 p. de bisulfate de mercure et 8 p. d'eau. On sépare le dépôt par filtration; les eaux mères sont évaporées à siccité puis traitées par l'alcool à 90° qui dissout le cyaure de mercure et laisse comme résidu les sulfates de fer et de potasse.

Un autre procédé avantageux consiste à agiter une solution étendue d'acide prussique avec de l'oxyde de mercure par précipitation; il faut avoir soin de maintenir un léger excès d'acide afin d'éviter la formation de l'oxydo-cyanure de mercure.

Ce sel fut découvert par Schéele. Il se présente cristallisé en prismes à base carrée incolore, transparent, inaltérable à l'air, très-vénéneux. Il possède une saveur métallique et nauséabonde, se dissout dans 8 p. d'eau froide, moins soluble dans l'alcool, aqueux et presque insoluble dans l'alcool absolu.

Sec et pur, le cyanure de mercure, soumis à l'action de la chaleur, fond, puis se décompose en cyanogène et en mercure métallique, et en même temps en un résidu noir de paracyanogène. A l'état humide, le cyanure de mercure donne, par la chaleur, de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, de l'acide cyanhydrique et du mercure.

Les hydracides agissent sur lui, en particulier l'acide chlorhydrique le décompose en acide cyanhydrique et en bichlorure de mercure.

L'acide nitrique est sans action sur lui. L'acide sulfurique le décompose à chaud.

Le chlore, le brome et l'iode gazeux l'attaquent; il se forme des chlorure, brome, iodure de cyanogène.

Si l'on fait agir le chlore en présence de l'eau, il se forme un produit huileux étudié par un des savants agrégés de l'École, M. Bouis. Ce corps est plus dense que l'eau, insoluble dans ce véhicule, soluble dans l'alcool et l'éther, et fait explosion par la chaleur. Ce produit, qui a pour formule $C^6 Az^2 Cl^7$, laisse à la longue déposer des cristaux de sesquichlorure de carbone $C^4 Cl^6$.

Le phosphore, chauffé doucement avec le cyanure de mercure, se

combine avec lui; il se sublime un corps blanc à odeur piquante, décomposable par l'eau en acides phosphorique et cyanhydrique. M. Cenedalla, qui a étudié ce corps, prétend qu'il est formé par du cyanure de phosphore.

Le cyanure de mercure est pour ainsi dire un cyanure exceptionnel, les propriétés du mercure et du cyanogène se trouvent à l'état latent; ainsi il n'est précipité ni par la potasse ni par l'ammoniaque; il forme, avec l'iodure de potassium une combinaison étudiée par Caillot 2(Cy Hg), IK, et avec le nitrate d'argent 2(Hg Cy), Azo^5, Ag O+4 Aq (Woehler); mais c'est surtout avec les chlorures et les bromures qu'il forme un grand nombre de composés bien définis. Le cyanure de mercure, à l'inverse des autres cyanures, ne donne rien ni avec les protosels, ni avec les persels de fer; pour constater son existence, il faut avoir recours aux moyens indiqués pour le cyanure d'argent.

DE LA GENTIANE.

L'origine du mot gentiane, serait attribuée à Gentis ou Gentius roi d'Illyrie, qui le premier aurait fait connaître les propriétés de cette plante.

Les gentianées de Jussieu ou gentianacées de Lindeley, sont des plantes de toute la surface du globe; elles habitent les montagnes de l'hémisphère boréal; mais elles abondent surtout entre les tropiques, dans les régions où l'élévation du sol au-dessus du niveau de la mer abaisse la température.

Les gentianées comprennent deux sous-familles, les gentianées vraies et les Ményanthées.

Dans les gentianées vraies la corolle est à préfloraison tordue. — L'albumen remplit la cavité de la graine et les feuilles sont opposées. — Dans les ményanthées la corolle est à préfloraison valvaire induplicative, albumen plus petit que la cavité de la graine, et les feuilles sont alternes.

Les gentianées se rapprochent des logoniacées, par l'opposition et l'insertion des feuilles, la préfloraison et l'isostémie de la corolle, le fruit capsulaire et la présence de l'albumen. Elles en diffèrent par l'ovaire uniloculaire ou incomplétement biloculaire, l'ovule anatrope et les feuilles sans stipules.

Si l'on consulte les anciens formulaires, on trouve que la Gentiane est administrée dans les affections les plus dissemblables. Quoi qu'il en soit, les plantes de la famille des gentianées sont employées comme toniques et fébrifuges. Considéré comme plante d'ornement le genre gentiana fournit plusieurs variétés remarquables

par les couleurs les plus éclatantes, variant de l'outremer à l'indigo; il en est de pourpres, de rouges, de jaunes et de blanches.

On emploie les racines de plusieurs gentianées. En France c'est le Gentiana lutea, en Allemagne le G. rubra, en Norvége, le G. purpurea; toutes ces racines sont toniques et fébrifuges. On prescrit pour le même usage les sommités fleuries de la Petite centaurée (Erithræa centaurium). — Le Menyanthe ou Trêfle d'eau (Menianthes trifoliata) qui est aussi employé comme antiscorbutique.

On trouve dans les pharmacies, la racine de Gentiane jaune, qui arrive de Suisse, d'Auvergne, des Alpes, des Pyrénées, de la Côte-d'Or et des Vosges. Elle est généralement de la grosseur du pouce et de plus, jaune et rugueuse à l'extérieur, d'une texture spongieuse, d'une odeur forte et tenace, d'une saveur amère très-prononcée mais sans astringence. On lui substitue souvent la Gentiana amarella, purpurea et punctata; mais ces racines sont généralement plus volumineuses et présentent une amertume plus grande encore.

La plante qui produit la racine de Gentiane se compose d'une racine perpendiculaire, vivace, rameuse, qui donne naissance à une tige d'environ un mètre garnie de feuilles opposées, embrassantes, soudées à leur base, ovales, larges, plissées sur leur longueur, analogues à celles de l'Ellébore blanc. Les fleurs sont jaunes, nombreuses, disposées en épi ou en grappe allongée. La corolle est profondément découpée et à la base de l'ovaire se trouve cinq glandes nectarifères arrondies.

ANALYSE DE LA GENTIANE.

En 1814, Planche fit remarquer que l'eau distillée de Gentiane contient un principe volatil produisant des nausées; mais là s'arrêtèrent ses observations.

Henry, en 1819, examina la Gentiane au point de vue des divers principes qu'elle contient et en retira par l'éther une matière hui-

leuse unie à une substance poisseuse qu'il compare à la glu. Ayant repris cet extrait par l'alcool, celui-ci laissa la glu comme résidu, et par évaporation donna une matière insoluble dans l'eau, inodore, ce qui lui fit attribuer une composition analogue à la résine.

L'auteur n'attribue pas à cette substance les propriétés médicales de la Gentiane, il pense que ces propriétés sont contenues dans un extrait qu'il prépare en traitant la Gentiane d'abord par l'alcool puis par l'eau et évaporant les deux liquides réunis sur des assiettes. Le produit de l'évaporation se présente sous l'aspect d'une substance rougeâtre se détachant en écailles hygrométriques d'une grande amertume.

Malgré tous ses efforts, Henry avoue n'avoir pas pu découvrir du sucre dans la racine quoiqu'il semble être à sa connaissance que depuis longtemps les habitants des Alpes font fermenter la Gentiane pour en retirer par la distillation une eau-de-vie aromatique. Nous reviendrons plus tard sur ce sucre.

Presque en même temps que parut le travail d'Henry, deux pharmaciens de Genève signalèrent dans la gentiane une matière grasse de consistance molle analogue à la cire, une substance de nature résineuse, d'une amertume excessive qu'ils regardent comme le principe actif du sucre en quantité indéterminée, et dans les cendres de la silice, du fer, de l'alumine, de la chaux et de la magnésie.

Ces analyses furent reprises par Henry et M. Caventou vers 1821 ; ils en retirèrent alors un principe odorant fugace, un principe amer jaune cristallin, une matière identique à la glu, une substance huileuse verdâtre fixe, un acide organique libre, de la gomme, du sucre, une matière colorante fauve, du ligneux.

Voici le procédé suivi par Henry et Caventou pour séparer les divers produits mentionnés. La racine de Gentiane coupée en tranches minces et concassées est épuisée par l'éther qui se colore en jaune et donne, par l'évaporation, des aiguilles jaunes groupées entre elles en forme d'étoiles mais salies par des matières étrangères. Ces aiguilles sont traitées par de l'alcool à 40° qui les dissout

et il reste comme résidu une matière poisseuse que les auteurs nomment glu.

Les solutions alcooliques par la concentration laissent déposer une matière cristalline qui, reprise par l'alcool faible, se dissout, à l'exception d'une matière huileuse fixe inodore et d'une couleur verdâtre. En faisant évaporer cette liqueur à siccité et délayant le résidu avec de l'eau contenant en suspension de la magnésie, puis portant à l'ébullition on chasse la plus grande partie du principe odorant. On continue à chauffer doucement jusqu'à dessiccation du produit qui, traité par l'éther, perd un principe jaune auquel la Gentiane doit son amertume et qui paraît être le principe actif. Ce corps est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et l'éther. Le résidu laissé par l'éther est traité par une solution d'acide oxalique qui met en liberté le gentianin.

Vers 1837, des expériences sur la gentiane furent entreprises par M. Leconte qui releva quelques erreurs glissées dans les analyses d'Henry et Caventou.

Il commence par faire remarquer que l'éther anhydre et pur mis en présence de la racine de Gentiane desséchée ne lui enlève qu'une matière glutineuse que MM. Henry et Caventou désignaient sous le nom de glu. Si au lieu d'employer l'éther pur on prend celui du commerce qui contient plus ou moins d'alcool et d'eau, la racine cède, outre la glu, une matière complexe, brune, acide, formée d'une résine, d'un acide et d'une substance amère et déliquescente.

M. Leconte fait une différence entre le principe amer et le corps cristallisable dont la réunion constituait le gentianin d'Henry et Caventou. Ayant fait cristalliser à plusieurs reprises le gentianin, il vit que ce corps perdait peu à peu son amertume; alors il chercha un procédé plus commode que celui de ses devanciers et voici celui qu'il indique : On traite la racine de Gentiane desséchée et incisée par de l'alcool à 40° jusqu'à ce qu'il ne se colore plus. L'extrait obtenu par l'évaporation des liqueurs alcooliques est repris par l'eau qui dis-

sout la matière amère, le sucre, l'acide libre et le gentianin qu'on lave à l'eau et qu'on traite par de l'alcool à 30° bouillant; celui-ci laisse la matière grasse, dissout la matière cristalline que l'on purifie par des lavages à l'éther et de nouvelles cristallisations.

Ce corps présente les caractères suivants : cristallisable en aiguilles d'une couleur pâle, saveur nulle, odeur de Gentiane faible, fond à une douce chaleur et se sublime en partie par une chaleur plus forte. Cette opinion est controversée par Tromsdorff qui prétend que le gentianin se sublime en entier sans décomposition et présente les caractères d'un acide puisqu'il déplace l'acide carbonique des carbonates alcalins. Cette dernière réaction est niée formellement par Henry et Caventou et par M. Leconte.

Pour M. Leconte la glu d'Henry et Caventou est une matière complexe; pour en séparer les parties constituantes il traite cette glu par l'alcool à 40° bouillant qui dissout une matière grasse poisseuse qui se précipite par le refroidissement et paraît être de nature cireuse, tandis que l'alcool retient une huile verte. Le résidu est un produit brun élastique plus léger que l'eau, fondant à 120° et brûlant en dégageant une odeur analogue à celle du caoutchouc.

L'huile verte que l'alcool avait dissoute reste après avoir distillé celui-ci, sous l'aspect d'une matière grasse verdâtre ayant l'odeur de Gentiane, sans saveur bien marquée et jouissant, comme les huiles siccatives de la propriété de se résinifier. Elle est soluble dans l'alcool à 40° et dans l'éther.

Quant à la matière cireuse, elle ressemble à la cire ordinaire, fond à 62° et se sépare par l'alcool absolu en deux substances, l'une soluble, la cérine, et l'autre insoluble, la myricine.

M. Leconte conclut de ses expériences que la glu de Gentiane est composée de caoutchouc, d'huile fixe siccative et de cire.

Pour terminer l'histoire chimique de la Gentiane il ne nous reste plus qu'à parler des travaux de Baumert et de ceux de M. Magnes dans lequel j'ai relevé quelques inexactitudes.

Pour extraire le gentianin d'Henry et Caventou ou le gentisin de

Leconte, Baumert soumet pendant plusieurs jours la poudre de Gentiane à l'action de l'eau froide afin d'enlever le principe amer. Le résidu fortement pressé puis desséché est épuisé par l'alcool fort, qui distillé laisse un résidu brun, résinoïde très-amer à réaction acide. Si on délaye cet extrait dans l'eau il reste en dissolution la matière amère, l'acide, le sucre, etc., et il se dépose des flocons bruns clairs qui sont constitués par une partie de la substance amère de l'huile de caoutchouc et d'un acide. On dessèche ce dépôt que l'on traite par l'éther pour dissoudre la matière grasse, puis par l'alcool qui laisse déposer par le refroidissement un corps acide cristallin mélangé de résine dont on le purifie par des cristallisations successives dans l'alcool.

Ce corps qui a été principalement étudié par Baumert, et auquel il donne le nom d'acide gentianique, se trouve en très-petite quantité dans la gentiane. 10 kilog. de racines sèches ont à peine donné 3 à 4 gr. d'acide gentianique pur.

Il cristallise en fines aiguilles très-peu solubles dans l'eau (1 p. exige 3630 p. d'eau à 16°) plus solubles dans l'éther, il se dissout surtout dans l'alcool bouillant, très-soluble dans les alcalis une petite quantité d'acide gentianique suffit pour communiquer une teinte dorée à un liquide alcalin.

Il est inaltérable à l'air et peut être chauffé à 200° sans décomposition, il se sublime en partie entre 300 et 400° en aiguilles jaunes.

Les acides chlorhydrique, acétique sont sans action; ce dernier le dissout avec une couleur jaune.

L'acide nitrique le dissout, et si on l'étend d'eau, il se précipite une poudre verte qui serait de l'acide nitro-gentianique. L'acide nitrique fumant le transforme en acides picrique, oxalique et en d'autres corps inconnus.

Le chlore forme avec lui une combinaison non déterminée.

L'acide gentianique déplace l'acide carbonique des carbonates alcalins; cependant ses combinaisons avec la potasse et la soude

n'ont pas une composition constante, contrairement à l'opinion de M. Leconte. — Il donne avec les sels de plomb et de baryte des précipités jaunes orangés renfermant deux équivalents de métal; avec les sels de cuivre un précipité vert, et avec les sels ferriques des précipités bruns, et réduit les sels d'argent.

Il nous reste à signaler un principe très-abondant existant dans la racine de Gentiane : je veux parler de l'acide pectique signalé par Denys.

La présence de ce corps est contestée par MM. Figuier et Poumarède, qui assurent que l'acide pectique de Denys est de la pectine, et proposent même un procédé pour extraire ce corps de la racine de Gentiane, qui en contient beaucoup.

M. Magnes s'est occupé de doser la quantité de sucre contenue dans la racine desséchée, car étant très-hygrométrique, elle absorbe, suivant le milieu dans lequel on la conserve, des quantités d'eau variant de 17 à 20 p. 100. Il trouve 15 p. 100 de glucose dans la racine desséchée et 12 p. 100 dans la racine qui se rencontre dans le commerce.

Ayant également dosé le glucose contenu dans l'extrait de consistance pilulaire, il arrive au chiffre de 60 p. 100.

Frappé de ce chiffre élevé en lisant le mémoire de M. Magnes, j'ai remarqué qu'il avait omis de dire si, avant de se servir de la liqueur de Barreswill, il avait eu la précaution de précipiter les solutions par le sous-acétate de plomb et l'excès de ce corps par l'acide sulfurique; j'ai pensé qu'il devait y avoir des matières autres que le glucose capable de réduire la liqueur cuprique.

En effet, je me suis procuré des extraits de différentes maisons de Paris; j'en ai préparé moi-même avec de la Gentiane de provenances diverses, et la moyenne de quinze extraits examinés m'a donné une moyenne de 22 p. 100, chiffre s'éloignant beaucoup de ceux trouvés par M. Magnes.

J'ai traité un poids déterminé d'extrait par l'eau que j'ai portée à l'ébullition pour bien m'assurer de la dissolution du glocose;

puis dans la liqueur refroidie j'ai versé du sous-acétate de plomb qui a donné un précipité brun assez abondant. La liqueur surnageant, le précipité était encore très-coloré. L'excès de sous-acétate a été enlevé par l'acide sulfurique. J'ai pris le volume total de la liqueur, et, après filtration, je m'en suis servi pour décomposer 10 c. c. de liqueur de Barreswill.

Ce dosage présente quelques difficultés. Lorsqu'on a versé environ la moitié de la quantité nécessaire de la solution d'extrait pour décomposer la liqueur cuprique, on voit se former un précipité jaune verdâtre qui trouble la liqueur et la rend opaque, même par transparence; mais si on maintient le liquide bouillant pendant quelque temps, il s'éclaircit. Alors on tombe dans un autre écueil. Si l'air a accès dans le ballon, le protoxyde de cuivre se péroxyde, et celui-ci entre de nouveau en solution, ce qui trouble les résultats. Aussi, pour éviter ces erreurs, j'ai dû faire bouillir la liqueur dans un ballon au col duquel était adapté un tube effilé; et ce n'est qu'après ces précautions que j'ai pu obtenir des résultats concordants sur un même extrait.

EXTRAIT DE GENTIANE.

Racine de gentiane	500 gr.
Eau	q. s.

Réduisez la racine en poudre grossière, que vous humectez avec la moitié de son poids d'eau après douze heures de contact; introduisez le mélange dans un appareil à déplacement; lessivez avec l'eau froide et arrêtez l'écoulement de la liqueur aussitôt qu'elle passera peu concentrée. Chauffez celle-ci au bain-marie et passez pour séparer le coagulum qui s'est formé; évaporez en consistance d'extrait mou : dose de 0,50 à 2 gr. On doit obtenir environ 100 gr. d'extrait.

Un bon extrait de Gentiane doit avoir une couleur jaune tirant sur le brun; odeur faible de Gentiane qui doit se développer par

addition de 1/20e d'acide sulfurique étendu de dix fois son poids d'eau, ou par une solution diluée de potasse caustique, comme l'indique M. Righini pour les extraits inodores préparés avec les plantes odorantes. De plus, cet extrait doit avoir une saveur amère sans arrière-goût d'astringence, et surtout n'avoir pas le goût de brûlé.

SIROP DE GENTIANE.

Racine de gentiane	100 gr.
Eau	1.000
Sucre	q. s.

Versez l'eau bouillante sur la Gentiane; laissez infuser six heures en vase clos; passez avec expression; filtrez; ajoutez le sucre dans la proportion de 190 parties pour 100 de colature. Faites un sirop par simple solution au bain-marie couvert. Ce sirop doit être clair et présenter une teinte ambrée; transparent lorsqu'on le place entre la lumière et l'œil, mais opaque dans le cas contraire, il doit avoir une odeur forte de gentiane et une amertume rendue agréable par le sucre. Dose : 30 à 100 grammes par jour.

TEINTURE DE GENTIANE.

Racine de gentiane	200 gr.
Alcool à 60°	1.000

Faites macérer pendant dix jours; passez avec expression; filtrez. Dose : 5 à 30 grammes.

L'alcool du commerce étant généralement à 90°, pour le ramener à 60° on se sert des proportions suivantes : alcool à 90°, 650; eau, 350. Dans le cas où l'alcool serait plus fort ou plus faible, on augmenterait ou diminuerait la quantité d'eau.

ELIXIR AMER DE PEYRILLE.

Teinture de Gentiane composée.

Racine de gentiane	50 gr.
Carbonate de soude	15
Alcool à 60°	1.500

Faites macérer pendant dix jours; passez avec expression et filtrez. Cette préparation diffère de la teinture en ce que l'acide gentianique doit y être à l'état de gentianate de soude. Dose : 20 à 50 grammes.

VIN DE GENTIANE.

Racine de Gentiane	30 gr.
Alcool à 60°	60
Vin rouge	1.000

Incisez la racine; faites-la macérer pendant vingt-quatre heures dans l'alcool; ajoutez le vin; laissez en contact pendant dix jours, en agitant de temps en temps; passez et filtrez. Dose : 50 à 100 grammes.

Vu, bon à imprimer,

Le Directeur de l'Ecole de pharmacie,

BUSSY.



Vu et permis d'imprimer,

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

A. MOURIER.

A. Parent, imprimeur de la Faculté de Médecine, ...